

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140690

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C25D 11/04
C23C 16/44
// C23C 14/24

(21)Application number : 09-313663

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997

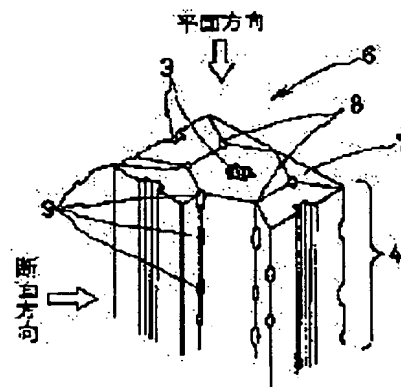
(72)Inventor : HISAMOTO ATSUSHI
TANAKA TOSHIYUKI
YANAGAWA MASAHIRO

(54) ALUMINUM MATERIAL EXCELLENT IN THERMAL CRACKING RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent cracking even in corrosive environments of gas or plasma under high temp. heat cycles by allowing anodic oxidation coating formed on the surface to have a porous layer and a barrier layer and allowing the parts of the triple points of cells in which the boundary faces of three cells in the porous layer are overlapped one another to have gaps.

SOLUTION: On the part of the triple points 8 of cells in which the boundary faces of each three cell 7 having a pore 3 are overlapped one another, many gaps 9 along the boundary face in the depth direction of the cell 7 are present. Under high temp. heat cycles and even in corrosive environments of gas and plasma as well, this gaps 9 buffer the difference in heat stress between anodic oxidation coating formed at this time and an Al alloy base material and stress generated on the inside of the anodic oxidation coating 6 to prevent the generation of cracking in the coating. The average size in the planar direction in the anodic oxidation coating 6 of the gaps 9 is regulated to 1/1000 to 5 times the average size of the pore 3 in the cell 7, and the average size in the depth direction of the anodic oxidation coating 6 is preferably regulated to 0.1 to 5 times that of the average size in the planar direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140690

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁸
C 2 5 D 11/04
C 2 3 C 16/44
// C 2 3 C 14/24

識別記号
3 0 2

F I
C 2 5 D 11/04
C 2 3 C 16/44
14/24

3 0 2
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-313663

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 久本 淳

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 田中 敏行

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 柳川 政洋

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

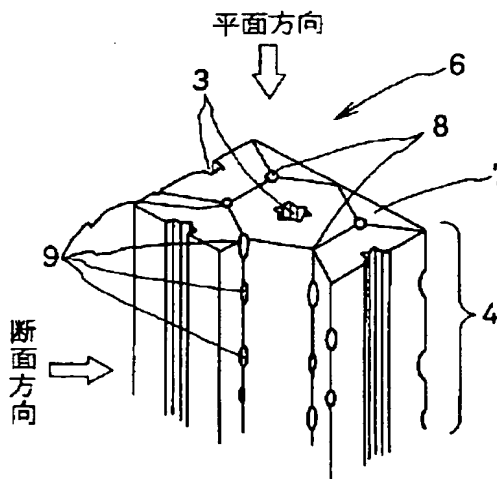
(74) 代理人 弁理士 明田 莞

(54) 【発明の名称】 耐熱割れ性および耐食性に優れたA1材料

(57) 【要約】

【課題】 高温熱サイクル下で、ガスやプラズマの腐食環境下にあっても、陽極酸化皮膜に割れが発生せず、ガスやプラズマに対する耐食性に優れた陽極酸化皮膜を設けたA1材料を提供する。

【解決手段】 表面に陽極酸化皮膜が形成されたA1合金からなるA1材料において、陽極酸化皮膜6が、ポーラス層4とバリア層とを有し、かつ前記ポーラス層の3つのセルの境界面同士が重なり合うセル三重点8の部分に、空隙9を有することである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al合金表面に形成された陽極酸化皮膜が、ポーラス層とバリア層とを有し、かつポーラス層の3つのセルの境界面同士が重なり合うセル三重点の部分に、空隙を有することを特徴とする耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項2】 前記空隙の、陽極酸化皮膜の平面方向の平均径が、セルのポア平均径の1/1000～5倍である請求項1に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項3】 前記空隙の、陽極酸化皮膜の平面方向の平均径が、セルのポア平均径の1/50～3倍である請求項1または2に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項4】 前記空隙の、陽極酸化皮膜の深さ方向の平均径が、前記空隙の平面方向の平均径の0.1～5倍である請求項2または3に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項5】 前記陽極酸化皮膜が、C、S、N、P、F、Bの内から選択された1種または2種以上の元素を0.1%以上含有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項6】 前記ポーラス層のポア径またはセル径を、陽極酸化皮膜の表面側で小さく、かつAl合金基材側で大きくしてなる請求項1乃至5のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項7】 前記ポーラス層のポア径またはセル径が、深さ方向の任意区間で連続的な変化部を有している請求項1乃至6のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項8】 前記ポーラス層のポア径またはセル径が、深さ方向の任意区間で非連続的な変化部を有している請求項1乃至7のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項9】 前記Al材料が、真空容器またはプロセス反応容器用である請求項1乃至8のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【請求項10】 前記真空容器またはプロセス反応容器が、半導体または液晶の製造装置用である請求項1乃至9のいずれか1項に記載の耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Al合金表面に陽極酸化皮膜を形成したAl材料に関し、特に高温腐食環境下での耐熱割れ性および耐食性に優れた材料として、半導体や液晶の製造装置などの真空容器用に適するAl材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】CVDやPVDなどの化学的或いは物理的真空蒸着装置、またはドライエッチング装置などの半導体

や液晶の製造装置は、ヒーターブロック、チャンバー、ライナー、真空チャック、静電チャック、クランパー、ベローズ、ベローズカバー、サセプタ、ガス拡散板、電極などの主要部材から構成される。これら半導体や液晶の製造装置の内部には、反応ガスとしてClやF、Brなどのハロゲン元素や、O、N、H、B、S、Cなどの元素を含む腐食性のガスが導入されるため、これらの主要部材には、前記腐食性のガスに対する耐食性（ガス耐食性）が要求される。また、これらの主要部材には、前記腐食性のガスに加えて、ハロゲン系のプラズマも発生するので、このプラズマに対する耐食性が要求される。

【0003】従来から、この種材料としては、ステンレス鋼が用いられてきた。しかし、近年の半導体や液晶の製造装置の高効率化や軽量化の要求に伴い、ステンレス鋼を使用した部材では、熱伝導性が不十分で装置作動時に時間を要する、また重量も大きく装置全体が重量化することなどが問題になっている。しかも、ステンレス鋼に含まれるNiやCrなどの重金属が何らかの要因でプロセス中に放出されて汚染源となり、半導体や液晶の製品の品質を劣化させるという問題もある。

【0004】このため、このステンレス鋼に代えて、軽量で、熱伝導性が高いアルミニウム（以下、Alと言う）合金の使用が急増している。このAl合金の中でも、Mn:1.0～1.5%-Cu:0.05～0.20%などを含むJIS 3003Al合金、Mg:2.2～2.8%-Cr:0.15～0.35%などを含むJIS 5052 Al合金、Cu:0.15～0.40%-Mg:0.8～1.2%-Cr:0.04～0.35%などを含むJIS 6061Al合金等が、汎用的に用いられている。しかし、これらAl合金表面は、前記腐食性のガスやプラズマに対して耐食性が優れる訳ではない。したがって、Al合金を半導体や液晶の製造装置などの真空容器用の材料として適用するためには、このガスやプラズマに対する耐食性を改善することが必須の条件となる。そして、Al合金のガスやプラズマに対する耐食性を改善するためには、Al合金表面に何らかの表面処理を施すことが最も有効な手段となる。

【0005】そこで、真空チャンバ部材などのガスやプラズマに対する耐食性を上げるために、耐食性に優れた陽極酸化(Al₂O₃)皮膜を、前記Al合金表面に形成する技術が、特公平5-53870号で提案されている。ただ、この陽極酸化皮膜も、皮膜の膜質によって、前記ガスやプラズマに対する耐食性が大きく異なるため、半導体製造装置部材としての使用環境によっては、これら耐食性の要求を満足することができない。

【0006】このため、半導体製造装置などの部材としてのAl合金の耐食性を改善する目的で、陽極酸化皮膜の膜質を更に向上させる試みも種々提案されている。例えば、特開平8-144088号公報では、陽極酸化皮膜を形成する際、陽極酸化の初期電圧より終期電圧を高くすることが提案されている。また、特開平8-144089号公報では、硫酸やリン酸イオンを含む溶液中で陽極酸化処理を行

い、陽極酸化皮膜表面の凹部を特定の範囲とすることが提案されている。更に、特開平8-260195号や特開平8-260196号公報では、まずポーラス型陽極酸化処理を施し、次いで非ポーラス型陽極酸化処理を施すことが提案されている。

【0007】これら陽極酸化処理に関する従来技術は、いずれも、図4に示す通り、基材A1合金1の表面に、電解開始とともにポア3と呼ばれる凹部を形成しながらA1合金1の深さ方向に成長するセル2からなるポーラス層4と、ポアの無いバリア層5からなる陽極酸化皮膜を設けることを基本としている。そして、このポアの無いバリア層5がガス透過性を有しないからガスやプラズマが、A1合金1と接触するのを防止している。また、特開平8-193295号公報などでは、この2重構造の陽極酸化皮膜のプラズマに対する耐食性を更に向上させるため、ポーラス層4の表面側のポア径やセル径をできるだけ小さくすることが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記ポーラス層とポアの無いバリア層とを有し、ポーラス層4の表面側のポア径をやセル径できるだけ小さくする陽極酸化皮膜は、確かに、前記ガスやプラズマに対する耐食性に優れる。しかし、半導体や液晶の製造条件は、最近の高効率化や大型化により、非常に厳しいものとなっており、ガス、プラズマ条件もより高濃度、高密度、高温化している。したがって、その反応容器（チャンバー）の構成部材や内部での使用部材に対しては、ClやF、Brなどのハロゲン元素や、O、N、H、B、S、Cなどの元素を含む腐食性のガスやプラズマに対する耐食性が必要であり、その要求は近年益々厳しくなっている。これに対し、前記陽極酸化処理によって得られる陽極酸化皮膜では、この厳しくなっている前記ガスやプラズマに対する耐食性の要求に答えられない。

【0009】また、一方で、本発明が対象とする半導体の製造装置用材料に対する耐熱性の要求（課題）も、近年益々厳しくなっている。特に、半導体の製造装置用部材では、半導体の製造のプロセス条件により、前記した通り、使用中に高温域での熱サイクルを数多く受けるという厳しい使用環境下にある。このため、前記陽極酸化処理によって得られる陽極酸化皮膜は、この高温熱サイクル下では、陽極酸化皮膜に割れが発生し、前記ガスやプラズマの腐食環境下においては、この陽極酸化皮膜の割れから腐食成分が侵入して、基材であるアルミニウム合金を腐食させるという問題がある。したがって、これら半導体の製造装置用材料に対する耐熱性の要求を満たすためには、高温熱サイクル下での陽極酸化皮膜の割れ発生を防止した、耐熱割れ性を改善する必要がある。

【0010】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境下にあっても、陽極

酸化皮膜に割れが発生せず、しかも前記ガスやプラズマに対する耐食性に優れる陽極酸化皮膜を設けたアルミニウム合金、即ち真空容器用などのA1材料を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の要旨は、表面に陽極酸化皮膜が形成されたA1合金からなるA1材料において、陽極酸化皮膜が、ポーラス層とバリア層とを有し、かつ前記ポーラス層の3つのセルの境界面同士が重なり合うセル三重点の部分に、空隙を有することである。

【0012】本発明で言うセル三重点とは、図1に陽極酸化皮膜の平面模式図で示す通り、ポア3を有する各々3つのセル7の境界面10同士が重なり合う部分8である。本発明では、このセル三重点8の部分に、図2の陽極酸化皮膜の一部断面の斜視図で模式的に示す通り、セルの深さ方向の境界面に沿って、空隙9を実質量導入する。この空隙9は、陽極酸化皮膜の平面および断面を透過型電子顕微鏡(TEM)の5万～20万倍の観察(TEM写真焼付時には2倍となるため、写真観察としては、10万～40万倍の観察)により特定できる。因みに、このTEM以外のSEMや光学顕微鏡などの分析手段では、空隙の判別は困難である。図2に、実際にTEM(10万倍の観察)にて陽極酸化皮膜の平面および断面を観察した結果を図面化したもの(陽極酸化皮膜の一部を断面化した斜視図)を示す。図2において、ポア3を有する各々3つのセル7の境界面10同士が重なり合う部分8の部分に、セルの深さ方向の境界面に沿った空隙9が多数存在することが分かる。

【0013】通常の陽極酸化処理条件では、このセル三重点の部分には、本発明の空隙はできず、また、前記した通りTEM以外の分析手法では、現在のところこの空隙は知見できない。したがって、これまで、陽極酸化皮膜におけるこの空隙の存在については認識されていなかったが、例えば空隙の存在が認識されていたとしても、この空隙の作用について、単なる皮膜の欠陥である以上のことは認識されていなかった。本発明者らは、高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境下での、陽極酸化皮膜の割れに影響する因子について種々検討の結果、この陽極酸化皮膜におけるセル三重点の部分の空隙の存在が、耐熱割れ性(耐高温割れ性)に対して大きな影響を及ぼすことを知見した。即ち、陽極酸化皮膜におけるセル三重点の部分に、適切な空隙が存在すれば、陽極酸化皮膜の耐熱割れ性が向上するが、このセル三重点の部分に空隙が存在しない従来の陽極酸化皮膜は、耐熱割れ性が悪いことを知見した。そして本発明者らは、更に本発明の陽極酸化皮膜では、この導入された空隙9が、前記高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境下にあっても、この環境で生じる陽極酸化皮膜とA1合金基材間の熱応力差、および陽極酸

化皮膜内部に発生する応力を緩和（緩衝）し、陽極酸化皮膜の割れが発生するのを防止することも知見した。因みに、セル三重点の部分に、空隙が無い従来の陽極酸化皮膜では、前記高温熱サイクル下の環境で生じる陽極酸化皮膜とAl合金基材間の熱応力差、および陽極酸化皮膜内部に発生する応力を緩和することができず、陽極酸化皮膜の深さ方向に割れが発生しやすい。

【0014】本発明の空隙の導入数乃至導入量は、前記高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境下にあっても、この環境で生じる陽極酸化皮膜とAl合金基材間の熱応力差、および陽極酸化皮膜内部に発生する応力の程度と、これらを緩和して、陽極酸化皮膜の割れを防止できる効果を実質的に達成できる量だけ、適宜導入する。空隙は陽極酸化皮膜のポーラス層に存在するセル3重点の全てに導入する必要はなく、また導入することも難しい。したがって、空隙が存在しないセル3重点が生じることも是認される。前記効果を達成できる範囲としては、TEMにより陽極酸化皮膜の平面方向からの観察において、20個のセル領域において3個以上の3重点に空隙があり、かつこの空隙が存在するセル領域が、セル全体の中で1/2以上を占めることが好ましい。本発明の空隙の導入数乃至導入量が少なすぎると、前記熱応力乃至応力を緩和する効果が小さすぎ、陽極酸化皮膜の割れを防止できない。また、本発明の空隙の導入数乃至導入量が過多になった場合には、却って、空隙腐食や割れの起点、即ち欠陥となって、陽極酸化皮膜による耐食性を低下させることになる。

【0015】前記空隙の大きさは、陽極酸化皮膜のポーラス層のセルの平面および断面について、陽極酸化皮膜の平面および断面を透過型電子顕微鏡(TEM)の5万〜20万倍の観察により求められる。但し、陽極酸化皮膜のセルやポア、そして空隙の大きさは、その形成法によって異なるため、それぞれの場合において適切な観察倍率を選定する必要がある。そして、空隙の大きさは、図3に模式的に空隙を示す通り、陽極酸化皮膜のポーラス層のセル7の有するポア3の平均径1に対して決定するのが好ましい。勿論、実際の空隙は、図3のような円筒形のような明確乃至単純な形状をしているわけではなく、図2に示すように、陽極酸化皮膜の平面方向と、陽極酸化皮膜の深さ方向の大きさ（長さ）を有する、略紡錘形のような複雑な形状をしている。したがって、空隙の大きさを規定する際には、陽極酸化皮膜の平面方向と、陽極酸化皮膜の深さ方向の大きさを、便宜的にその方向の空隙の径とする。そして、この規定によると、空隙の、陽極酸化皮膜の平面方向の平均径aを、好ましくは、陽極酸化皮膜の平面方向のセルのポア平均径1の1/1000〜5倍、より好ましくは1/50〜3倍（好ましくはa/1が1/1000〜5、より好ましくは1/50〜3）とするのが良い。また、空隙の陽極酸化皮膜の深さ方向の平均径bは、前記空隙の平均径aに対し0.1〜5倍の大きさ(b/aが0.1

〜5)であることが好ましい。空隙の平面方向の平均径aや深さ方向の平均径bが小さいほど、前記熱応力乃至応力を緩和する効果が小さくなり、陽極酸化皮膜の割れを防止できない。また、空隙の空隙の平面方向の平均径aや深さ方向の平均径bが大きくなると、却って、空隙腐食や割れの起点、即ち欠陥として作用し、陽極酸化皮膜の耐食性を害することになる。したがって、ポア3の平均径1に対し、余りに大きな空隙は必要ないとともに有害である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の空隙の作り方について、十分に解明したわけではないが、基材Al合金と陽極酸化処理条件の組み合わせにより、空隙の（数と大きさを含めて）導入を制御することができる。まず、基材Al合金では、Mg-Si、Mg-Al、Al-Cu、Mg-Zn、Al-Mn、Al-Si-Cu、Al-Cu-Mg、Al-Cu-Mnなどの平均粒径が0.5〜0.01μmあるいは0.2〜0.05μmの微細析出物を析出しやすいAl合金の場合に、陽極酸化皮膜のポーラス層のセル三重点の部分に、空隙が導入されやすい。このための基材Al合金としては、特にMn:1.0〜1.5%-Cu:0.05〜0.20%などを含むJIS 3003Al合金、Mg:2.2〜2.8%-Cr:0.15〜0.35%などを含むJIS 5052Al合金、Cu:0.10〜0.40%-Mg:0.5〜1.5%-Cr:0.04〜0.35%-Si:0.5〜1.5%などを含むJIS 6061Al合金等が例示される。本発明におけるAl合金は、半導体や液晶の製造装置などの個々の真空容器の要求特性（強度、加工性、耐熱性など）に応じて、前記JIS 3003、5052、6061等やその他のJIS規格Al合金を適宜選択して使用することができる。勿論、これら既存の合金組成を変更したAl合金も使用可能である。

【0017】この本発明の好ましい陽極酸化処理条件は、単に空隙を作るだけではなく、前提として、Al合金表面に形成された陽極酸化皮膜が、表面に開口したポアを有する多数のセルからなるポーラス層とポアの無いバリア層とを有しているものを作るための好ましい条件でもある。この点、本発明では、前記C、S、N、P、F、Bの内から選択された1種または2種以上の元素を0.1%以上含有することにより、前記陽極酸化皮膜の耐プラズマ性を向上させることができる。またこれら元素を含有することにより、陽極酸化皮膜上に更にセラミック皮膜などを設ける場合に、陽極酸化皮膜とセラミック皮膜などとの密着性を改善する効果がある。そして、この陽極酸化皮膜と前記セラミック皮膜との密着性の改善により、Al合金表面に陽極酸化皮膜の上に更にセラミック皮膜を設けた、複合乃至積層皮膜構造とすることが可能となり、主として、上層のセラミック皮膜によりプラズマに対する耐食性が、下層の陽極酸化皮膜によりハロゲンガスの耐食性が、各々保証できるようになる。

【0018】なお、ここで言うセラミック皮膜とは、酸化物、炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ化物、ケイ化物の内から選択された1種または2種以上のセラミックが

選択される。このセラミックの中でも、Al、Si、B、4A族(Ti、Zr、Hf)、5A族(V、Nb、Ta)、6A族(Cr、Mo、W)の金属の酸化物、窒化物、炭窒化物、ホウ化物、ケイ化物が、プラズマ耐食性に優れた元素として、皮膜の設けやすさや皮膜の硬度や緻密さの利点がある。これらの酸化物、窒化物、炭窒化物、ホウ化物、ケイ化物として、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、 BeO 、 Al_4C_3 、 SiC 、 B_4C 、 TiC 、 WC 、 ZrC 、 AlN 、 Si_3N_4 、 BN 、 TiN 、 $AlCN$ 、 $SiCN$ 、 BCN 、 $SiAlON$ (酸窒化物、通常は窒化物に分類される)、 TiB_2 、 ZrB_2 、 $MoSi_2$ などが例示される。これらのセラミックを、単独或いは混合、更には単層あるいは積層して、陽極酸化皮膜上に被覆する場合、セラミック皮膜の厚みは、プラズマ耐食性を発揮するためには、 $1\mu m$ 以上、より好ましくは $5\mu m$ 以上の、より厚い方が好ましいが、 $400\mu m$ を越えて厚くしてもセラミック皮膜の割れを生じるなど、却ってプラズマ耐食性効果を悪化させる可能性を生じる。したがって、好ましいセラミック皮膜の厚みの範囲は $1\sim 400$ 、より好ましくは $5\sim 400\mu m$ の範囲である。セラミック皮膜の設け方は、公知の、アーキオンプレーティング法、スパッタリング法、溶射法、化学的蒸着法(CVD法)などにより適宜設けることが可能である。

【0019】前記陽極酸化皮膜中に含まれる、C、S、N、P、F、Bの内から選択された1種または2種以上の元素が、陽極酸化皮膜の耐プラズマ性を向上させることができる乃至陽極酸化皮膜とセラミック皮膜、更にはAl合金基材と陽極酸化皮膜との高温熱サイクルおよび高温腐食環境下での密着性を改善するためには、これら元素の内の最低1種が0.1%以上含有される必要がある。例えば、陽極酸化皮膜が前記元素の内のCの1種のみを0.1%以上含有すれば、他の元素含有量が0.1%未満の、0.01%程度の微量の含有の場合でも、Cとともに、その微量含有の元素が密着性向上効果を発揮する。

【0020】このC、S、N、P、F、Bの元素の陽極酸化皮膜への含有は、しゅう酸、硫酸、ほう酸、りん酸、フタル酸、ぎ酸などの酸から選択される1種または2種以上の水溶液または硫酸と前記酸との混合水溶液を電解液とした陽極酸化により行う。この方法自体は、前記特開平8-193295号公報にも、具体的に開示されている。

【0021】即ち、陽極酸化処理溶液として、例えばしゅう酸やぎ酸を用いると、 Al_4C_3 、 Al_2C_3 、 $HCOOH$ 、 $(COOH)_2$ 等のCを含む化合物が陽極酸化皮膜へ導入され、結果としてCが陽極酸化皮膜へ含有される。即ち、本発明ではC、S、N、P、F、Bの元素の陽極酸化皮膜への含有は、これら元素のイオン乃至化合物の形で行われて良い。例えば、Sを陽極酸化皮膜へ含有する場合には、硫酸水溶液乃至硫酸や $Al_2(SO_4)_3$ 等を前記酸溶液に添加した水溶液での陽極酸化により、 H_2SO_4 、 H_2SO_3 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(HSO_4)_3$ などのSを含む化合物が陽極酸化

皮膜へ導入される。また、Nを陽極酸化皮膜へ含有する場合には、 HNO_3 、 $Al(NO_3)_3$ 等を、前記酸溶液に添加することにより、 HNO_3 、 $Al(NO_3)_3$ などのNを含む化合物が陽極酸化皮膜へ導入され、結果としてNが陽極酸化皮膜へ含有される。更に、Pを陽極酸化皮膜へ含有する場合には、りん酸乃至りん酸塩水溶液での陽極酸化により、 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $AlPO_4$ としてPが陽極酸化皮膜へ含有される。また、他の酸溶液に H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $AlPO_4$ を添加して陽極酸化しても良い。Fを陽極酸化皮膜へ含有する場合には、HFを前記酸溶液に添加することにより、Fが陽極酸化皮膜へ含有される。更に、Bを陽極酸化皮膜へ含有する場合には、 $(NH_3)_2B_4O_7$ や H_3BO_3 などを前記酸溶液に添加することにより、Bが $(NH_3)_2B_4O_7$ や B_2O_3 として陽極酸化皮膜へ含有される。

【0022】また、ポーラス層とバリア層を含む陽極酸化皮膜全体の厚みは、陽極酸化皮膜の前記優れた耐食性を発揮させるためには、 $0.1\mu m$ 以上が好ましく、 $1\mu m$ 以上であればより好ましい。但し、皮膜の厚みが厚すぎると、内部応力の影響により割れを生じて、表面の被覆が不十分となったり、皮膜の剥離を引き起こして、却って皮膜性能を阻害するので $200\mu m$ 以下、好ましくは $100\mu m$ 以下とすることがよい。

【0023】次に、陽極酸化処理条件は、前記した通り、C、S、N、P、F、Bの元素の陽極酸化皮膜への導入を行うため、しゅう酸、硫酸、ほう酸、りん酸、フタル酸、ぎ酸およびこれらの化合物などから選択される1種または2種以上の水溶液或いは、これら水溶液にC、S、N、P、F、Bの元素の化合物を添加した水溶液の陽極酸化により行うことが好ましい。特に、しゅう酸を用いることにより、Cの陽極酸化皮膜への導入とともに、前記第1図に示すような陽極酸化皮膜の膜質乃至構造の制御を容易に行うことができる。なお、本発明のアルミニウム(Al)材料は、半導体や液晶の製造装置などの真空容器用材料を主たる用途としているので、陽極酸化の電解液が半導体や液晶などの製品の汚染につながる元素を含むことは極力排除する。具体的な陽極酸化処理条件は、これらC、S、N、P、F、Bの元素の内の最低1種が0.1%以上含有される条件によって決まるが、この際、C、S、N、P、F、Bの陽極酸化皮膜への導入量は、Al合金の組成や組織、および前記酸乃至これら酸の化合物の濃度、水溶液温度、攪拌条件、電流条件などの陽極酸化条件によっても異なるので、この条件を適宜調整して行う。なお、陽極酸化の電解電圧を広い範囲で制御できる点からは、前記酸を $1g/l$ 以上含有する電解液が好ましい。そして、陽極酸化の電解電圧は、 $5\sim 200V$ の範囲から選択する。

【0024】そして、前記ポーラス層とバリア層を有する陽極酸化皮膜において、より高い耐食性の効果を発揮させるためには、ポーラス層の表面側のポア径やセル径を小さくするとともに、更にバリア層を厚く形成した陽

極酸化皮膜を形成することがより好ましい。具体的には、表面側のポア径を80nm以下とし、また、バリア層を50nm以上とすることが好ましい。このように陽極酸化皮膜のポーラス層のセルの大きさやバリア層の厚さを制御することも、使用中に、陽極酸化皮膜とハロゲンなどの腐食性ガスやプラズマが接触した時に生じる応力や体積変化を緩和することができ、その結果、腐食や損傷の起点となる皮膜の割れや剥離を抑制して、Al合金表面と優れた密着性を発揮するとともに、結果として、高温熱サイクルおよび腐食環境下での陽極酸化皮膜とセラミック皮膜との密着性および陽極酸化皮膜とAl合金表面との密着性を向上させ、優れたガス耐食性とプラズマ耐食性を発揮する。

【0025】なお、前記ポーラス層のポア径やセル径の変化は、深さ方向の任意区間で連続的な変化部を有していても、また、深さ方向の任意区間で非連続的な変化部を有していても構わない。また、前記ポーラス層とポアの無いバリア層を有する陽極酸化皮膜を形成するとともに、更に、ポーラス層4の表面側のポア径やセル径を小さくする一方、ポーラス層4の基材側のポア径を大きくし、バリア層5を厚くした陽極酸化皮膜を形成する方法としては、前記特開平8-144088号や特開平8-260196号公報に開示された陽極酸化方法で陽極酸化皮膜を形成する。

【0026】より具体的には、前記特開平8-144088号公報のように、陽極酸化の初期電圧を50V以下とするとともに陽極酸化の終期電圧を50V以上と高くして、前記ポーラス層とポアの無いバリア層を有する陽極酸化皮膜を形成しても良い。また、特開平8-260196号公報のように、まず、硫酸、りん酸、クロム酸などの溶液（電解液）で5～200Vの電解電圧により、ポアを有するポーラス層皮膜形成のためのポーラス型陽極酸化処理を施し、次いで、ほう酸系、りん酸系、フタル酸系、アジピン酸系、炭酸系、クエン酸系、酒石酸系などの溶液（電解液）で60～500Vの電解電圧により、ポアの無いバリア層皮膜形成のための非ポーラス型陽極酸化処理を施しても良い。

【0027】

【実施例】JIS 6061Al合金板に、陽極酸化処理を行い、表1に示す陽極酸化皮膜を設けた。陽極酸化処理は、後述するような酸を30～200g/l含有する電解液で、電解電圧を5～150Vにて陽極酸化を行った発明例(No.1～10)。陽極酸化皮膜構造は、記図1で示すような、ポーラス層とポアの無いバリア層を有する陽極酸化皮膜において、(i) ポーラス層のポア径やセル径を深さ方向に同じとした例(表1の発明例No.1、4、10、比較例No.11)、(ii) ポーラス層の表面側のポア径やセル径を基材側より小さくし、任意区間で連続的な変化部を有している例(表1の発明例No.3、5、6、8、比較例No.12)、(iii) ポーラス層の表面側のポア径やセル径を基材側より小さく

し、任意区間で非連続的な変化部を有している例(表1の発明例No.2、7、9、比較例No.13)の3種類とした。そして、ポーラス層の表面側のポア径やセル径を基材側より小さくする場合は、電解電圧を10～50V乃至10～80Vの範囲で変化させ、この電解電圧の変化を前記(b)の場合は連続的に、前記(c)の場合は断続的に変化させた。

【0028】また、陽極酸化皮膜への各元素の含有は、Cの含有はしゅう酸、Pの含有はりん酸、Bの含有はH₃BO₃、Sの含有は硫酸あるいは亜硫酸を各々電解液として行った。そして、これらの元素を複合して含有させる場合は、元素の組み合わせに応じて、前記酸を各々混合した電解液により行った。より具体的には、例えば、Cの含有は電解液をしゅう酸(30g/l)、CとSとの含有は電解液をしゅう酸(30g/l)と硫酸(5g/l)との混酸、CとNとSとの含有は電解液をしゅう酸(30g/l)と亜硝酸(5g/l)と硫酸(3g/l)との混酸、PとSとの含有は電解液をりん酸(60g/l)と硫酸(60g/l)との混酸とするなどして、酸の配合量を調節して各々の元素含有量を調整し、表1に示す各々の元素の所定量を陽極酸化皮膜へ含有させた。

【0029】これら陽極酸化処理した陽極酸化皮膜構造を電子顕微鏡で観察して、発明例No.1～14は、前記図4で示すような、ポーラス層とバリア層とを有する陽極酸化皮膜が形成されていることを確認した。そして、前記(i)の例は、ポア径が10～150nmの範囲で、ポーラス層のポア径が深さ方向に同じポア径となっていることを確認した。また、前記(ii)の例は、ポア径は表面側が5～50nm、基材側が20～150nmの範囲で、ポーラス層の表面側のポア径が基材側より小さくなっており、任意区間で連続的な変化部を有していることを確認した。更に、前記(iii)の例は、ポア径は表面側が5～50nm、基材側が20～150nmの範囲で、ポーラス層の表面側のポア径が基材側より小さくなっており、任意区間で非連続的な変化部を有していることを確認した。各例のこれら陽極酸化皮膜構造を表1に示す。

【0030】更にこの陽極酸化皮膜のポーラス層のセルの平面および断面について、透過型電子顕微鏡(日立製作所製、H-800 TEM、加圧電圧200keV、倍率10万倍、資料調整法イオンミリング)により観察し、前記図2で示した、陽極酸化皮膜のポア3を有する各々3つのセル7の境界面10同士が重なり合う部分=セル三重点8の部分に、空隙9が導入されているのを確認した。また、これらの空隙の、陽極酸化皮膜の平面方向の平均径aと陽極酸化皮膜の深さ方向の平均径b、そしてセルの陽極酸化皮膜の平面方向のポア平均径1を各々測定し、空隙の前記平均径aのセルの前記ポア平均径1に対する比(a/1)と、空隙の前記平均径bの空隙の平均径aに対する比(b/a)を計算した結果を表1に示す。更に、このTEMにより陽極酸化皮膜の平面方向からの観察した結果、発明例No.1～10は、20個のセル領域において3個以上の3重

点に空隙があり、かつこの空隙が存在するセル領域が、セル全体の中で1/2以上を占めていた。

【0031】そして、これら陽極酸化皮膜を設けたAl合金板を、①耐熱割れ性試験、②耐ハロゲンガス腐食性試験、③耐プラズマ腐食性試験、を各々行って、高温熱サイクルおよび腐食環境下での陽極酸化皮膜の割れ性およびガスおよびプラズマ耐食性を評価した。これらの結果も表1に示す。

【0032】なお、高温熱サイクルおよび高温腐食環境下での陽極酸化皮膜の①耐熱割れ性試験の具体的な条件は、室温から250℃までの加熱を5サイクル行った後に、陽極酸化皮膜の表面状況を顕微鏡により観察し、皮膜の深さ方向への割れの発生状況を調査した。また、②耐ハロゲンガス腐食性試験の具体的な条件は、半導体製造装置の実際の使用条件の内のより厳しい条件に合わせて、前記皮膜を設けたAl合金板の試験片を300℃の5%Cl₂含有Arガスに180分間暴露する試験を行い、暴露後の試験片の腐食状況を観察するとともに、陽極酸化皮膜の表面状況を顕微鏡により観察した。そして陽極酸化皮膜の割れや腐食が発生していないものを○、陽極酸化皮膜の割れや腐食が若干発生しているものの基材Al合金に至る割れや腐食が無いものを△、基材Al合金に至る割れや腐食が生じているものを×として評価した。

【0033】更に、③耐プラズマ腐食性試験の具体的な条件は、半導体製造装置での実際の使用条件の内のより厳しい条件に合わせて、前記皮膜を設けたAl合金板の試験片に、Cl₂プラズマ照射15分間およびCF₄プラズマ照射30分間を6回繰り返した後の表面状況を顕微鏡により観察し、陽極酸化皮膜表面がエッチングされずに平滑なままのものを○、陽極酸化皮膜表面がエッチングされてはいるが、表面粗さが若干しか増加していないものを△、陽極酸化皮膜表面がエッチングされ、皮膜の割れや溝状損傷が発生したり、あるいは表面粗さがかなり増加しているものを×として評価した。

【0034】なお、比較のために、他の条件はいずれも実施例と同じとし、陽極酸化皮膜に本発明の空隙を有さない点のみが異なる比較例(No.11、12、13)、陽極酸化皮膜を設けないAl基板ままの比較例(No.14)を作成し、実施例と同様に高温熱サイクルおよび高温腐食環境下での皮膜の耐割れ性およびガスおよびプラズマ耐食性を評価した。これらの陽極酸化皮膜条件と評価結果を表1に示す。なお、陽極酸化処理した比較例の陽極酸化皮膜を

電子顕微鏡観察した結果、比較例のNo.11～13は、前記図4で示すような、ポーラス層とバリア層を有する陽極酸化皮膜が形成されていた。しかし、これら比較例の陽極酸化皮膜のポーラス層のセルの平面および断面について、前記実施例と同じ条件で透過型電子顕微鏡により、くまなく観察した結果、陽極酸化皮膜のセル三重点の部分には、本発明の空隙が一切導入されていないのを確認した。

【0035】表1から明らかな通り、陽極酸化皮膜に本発明の空隙を有し、かつC、S、N、P、F、Bの元素をいずれか0.1%以上含有し、かつポーラス層とポアの無いバリア層を有する陽極酸化皮膜を形成した発明例No.1～9は、①耐熱割れ性試験、②耐ハロゲンガス腐食性試験、③耐プラズマ腐食性試験、のいずれにおいても優れた結果が得られている。但し、発明例No.12は、陽極酸化皮膜の空隙の存在により、陽極酸化皮膜の耐熱割れ性には優れるものの、空隙が大きすぎるために、この空隙からプラズマの腐食やハロゲンガスの腐食が進行するために、耐ハロゲンガス腐食性や耐プラズマ腐食性において、他の発明例よりも劣っている。したがって、本発明の要件や好ましい要件を満足すれば、ガス耐食性やプラズマ耐食性に優れ、これを基本的に保証する陽極酸化皮膜の耐熱割れ性にも優れていることが分かる。

【0036】これに対し、表1から明らかな通り、陽極酸化皮膜に本発明の空隙の無い比較例No.11、12、13は、共通して陽極酸化皮膜の耐熱割れ性が劣り、また耐プラズマ腐食性と耐ハロゲンガス腐食性のいずれかが、発明例よりも劣っている。また、陽極酸化皮膜の無い基材Al合金のままの比較例No.14は、当然のことながら、耐ハロゲンガス腐食性や耐プラズマ腐食性において、発明例よりも著しく劣っている。

【0037】この実施例から明らかな通り、本発明に係るAl材料は、高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境下にある、真空容器またはプロセス反応容器、あるいはこれら容器の内部で用いられる部材や材料用として優れており、中でも特に、CVDやPVDなどの化学的或いは物理的真空蒸着装置、またはドライエッチング装置などの半導体や液晶の製造装置等の、容器、あるいはこれら容器の内部で用いられる部材や材料用として優れていることが分かる。

【0038】

【表1】

略号	区分	陽極酸化皮膜				①耐熱 割れ性 試験	②耐 食腐食 試験	③耐 食腐食 試験
		空隙の大きさ (a/l × b/a)	含有元素 (mass%)	厚さ μm	構造			
1	発明例	1.0 × 0.5	C:1.5、S:0.1	20	イ	○	○	○
2	発明例	1.8 × 0.2	C:0.8	20	ハ	○	○	○
3	発明例	2.5 × 0.9	P:2.0、S:0.5	50	ロ	○	○	○
4	発明例	1/35 × 1.0	S:1.5	20	イ	○	○	○
5	発明例	1.50 × 0.5	P:1.8	3	ロ	○	○	○
6	発明例	1.8 × 0.3	C:3.2	5	ロ	○	○	○
7	発明例	2.8 × 0.8	C:0.5、B:0.2、S:0.2	75	ハ	○	○	○
8	発明例	1/110 × 0.9	S:1.5	10	ロ	○	○	○
9	発明例	1/20 × 0.3	C:2.5、S:0.3	15	ハ	○	○	○
10	発明例	12 × 0.7	S:2.5	10	イ	○	△	△
11	比較例	無し	S:2.5	20	イ	×	×	○
12	比較例	無し	C:0.8	50	ロ	×	△	×
13	比較例	無し	C:1.5、S:0.3	75	ハ	×	×	△
14	比較例	—	—	—	—	—	×	×

【0039】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明に係るAl材料によれば、高温熱サイクル下で、しかも、前記ガスやプラズマの腐食環境での、耐熱割れ性および耐食性に優れたAl材料を提供することができる。従って、本発明に係るAl材料の用途である、例えば半導体や液晶製造装置などの高効率化及び軽量化等を促進することができ、高性能の半導体や液晶製造の効率的な生産を可能にするなどの効果を奏するなど、工業的な価値の高い発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明陽極酸化皮膜の概略構造を模式的に示す説明図である。

【図2】本発明陽極酸化皮膜のTEMによる観察結果を図面化した説明図である。

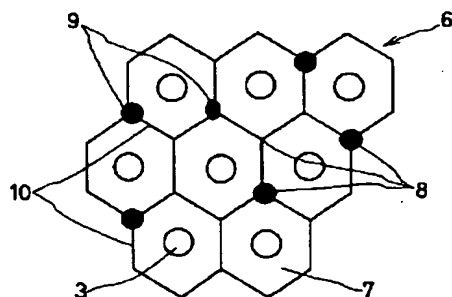
【図3】本発明陽極酸化皮膜の空隙を模式的に示す説明図である。

【図4】一般的な陽極酸化皮膜の構造を模式的に示す説明図である。

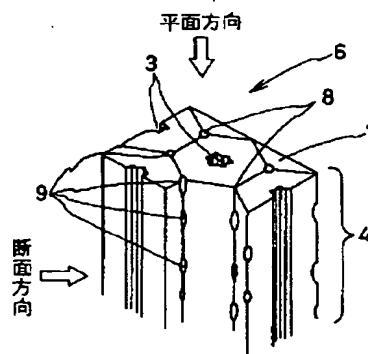
【符号の説明】

- | | | |
|-----------|-----------|----|
| 1: Al合金基材 | 2: セル壁 | 3: |
| ポア | | |
| 4: ポーラス層 | 5: バリア層 | 6: |
| 陽極酸化皮膜 | | |
| 7: セル | 8: セル3 重点 | 9: |
| 空隙 | | |

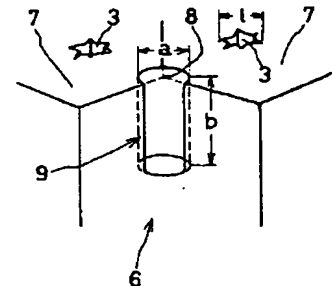
【図1】



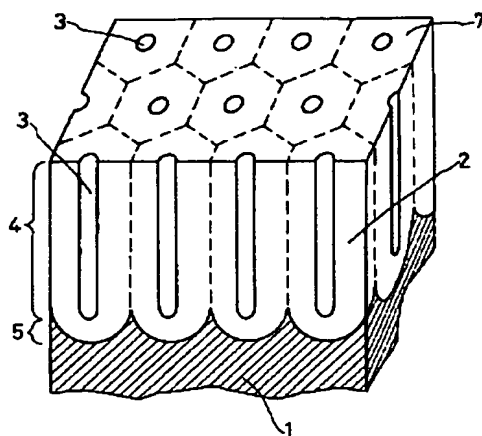
【図2】



【図3】



【図 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.